

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-188824

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月28日

G 02 C 7/04  
C 09 B 65/00  
D 06 P 1/22  
1/613  
3/04

7029-2H  
8217-4H  
7433-4H  
7433-4H  
7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 含水性コンタクトレンズの染色方法及びそのための染色液

⑰ 特 願 昭63-12999

⑱ 出 願 昭63(1988)1月23日

⑲ 発 明 者 市 原 真 治 愛知県名古屋市中区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

⑲ 発 明 者 加 藤 安 幸 愛知県名古屋市中区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社メニコン 愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

含水性コンタクトレンズの染色方法及びそのための染色液

## 2. 特許請求の範囲

- (1) アミド基を有する含水性コンタクトレンズをバット染料にて染色するに際して、かかるバット染料を含む染色液中にポリエチレングリコールを存在せしめることを特徴とする含水性コンタクトレンズの染色方法。
- (2) 前記含水性コンタクトレンズを含水状態とし、スクリーン捺染法にて前記染色操作を行なう請求項(1)記載の含水性コンタクトレンズの染色方法。
- (3) 前記染色液の適用された含水性コンタクトレンズを、空気により或いは水中の溶存酸素により、酸化処理せしめる請求項(1)または(2)記載の含水性コンタクトレンズの染色方法。
- (4) アミド基を有する含水性コンタクトレンズを染色するための染色液にして、所定のバット染

料及びアルカリ剤、還元剤を含み、更にポリエチレングリコールを含有することを特徴とする含水性コンタクトレンズ用染色液。

- (5) 前記ポリエチレングリコールを5～60重量%の濃度において含有する請求項(4)記載の含水性コンタクトレンズ用染色液。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術分野)

本発明は、バット染料を用いた含水性コンタクトレンズの染色方法及びそのための染色液に関するものである。

## (背景技術)

コンタクトレンズを着色することは、眩しさを防止する上において有効であり、また落とした時に発見が容易であり、更には商品イメージを向上せしめる上においても有効である等の、幾多の特徴を有している。ところで、通常のコンタクトレンズ、特にソフトコンタクトレンズは、角膜より大きいために、コンタクトレンズの全体が着色されていると、白色鞏膜部が一部着色して見え、コ

ンタクトレンズを装用しているのが他人に容易に判ってしまうところから、一般には、レンズ成形中若しくはレンズ成形後に、反応染料やバット染料等を用いて所望の部分のみに染色するか、或いは全体に薄く染色することによって、目的とする着色が行なわれている。

一方、コンタクトレンズの装用性、安全性等の観点から、水分を吸収して軟らかくなる含水性のソフトコンタクトレンズが開発され、含水率が40%以上にも達するソフトコンタクトレンズも実用化されている。そして、このようなソフトコンタクトレンズの含水成分としては、一般に、レンズ構成重合体の一つの共重合成分として、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアミド基を有するモノマーが使用されているのである。

しかしながら、そのような含水性のモノマーを共重合せしめてなる重合体から得られるアミド基を有する含水性レンズ素材は、反応染料と反応しないために、その着色に反応染料を利用すること

は出来ないのである。また、かかるレンズ素材は含水率が高く、煮沸等によって溶出し易いところから、その着色には溶出し難いバット染料を用いて染色を行なうことが有利であると考えられる。しかし、そのようなバット染料を用いた上記含水性コンタクトレンズの染色は、通常の繊維等の染色の分野で採用されている手法によると、レンズに染色ムラが生じて均染出来ない。

#### (解決課題)

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その目的とするところは、アミド基を有する含水性コンタクトレンズをバット染料にて均一に染色せしめるための方法並びにそのための染色液を提供することにある。

#### (解決手段)

そして、本発明は、上記の課題解決のために、アミド基を有する含水性コンタクトレンズをバット染料にて染色するに際して、かかるバット染料を含む染色液中にポリエチレングリコールを存在せしめることを、その要旨とするものである。

なお、このような含水性コンタクトレンズの染色方法においては、一般に、かかる含水性コンタクトレンズを含水状態と為して、スクリーン捺染法にて染色操作が実施されるものであり、また染色液の含浸された含水性コンタクトレンズは、空気により或いは水中の溶存酸素により、酸化処理せしめられ、以てバット染料を不溶化して、目的とする色相に染色するのである。

また、本発明の要旨とするところは、更にそのような染色に際して用いられる染色液にもある。即ち、そのような含水性コンタクトレンズの染色液は、アミド基を有する含水性コンタクトレンズを染色するための染色液にして、所定のバット染料及びアルカリ剤、還元剤を含み、更にポリエチレングリコールを含有することを特徴とするものであり、そこでは、ポリエチレングリコールは、一般に5～60重量%の濃度において含有せしめられることとなる。

ところで、このような本発明は、アミド基を有する含水性コンタクトレンズのバット染料による

染色に際して、その染色液の中に糊剤を用いることが良いこと、そして糊剤としてポリエチレングリコールが最も優れていることが判ったことに基づいて、完成されたものである。なお、この糊剤の利点としては、その添加、配合によって、(a)染色液の粘性が高くなるため、染色に際してシルクスクリーンを用いた場合等に滲みが生じなくなる、(b)染色液の流動性が小さくなるので、空気酸化が進行し難くなり、操作し易く、安定した均染が行なわれること等がある。

そして、本発明者らは、そのような糊剤として、ポリエチレングリコール、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン等の公知の各種のものについて検討した結果、ポリエチレングリコールが最も優れていることを見出したのである。なお、アルギン酸ナトリウムを用いた場合においては、染色ムラや欠けが生じ易いことが認められた。これは、アルギン酸とレンズ素材のアミド基がコンプレックスを作ることによるものと考えられた。また、ポリビニルピロリドンを用いた場合におい

ては、染色を行なうことが出来ず、目的とする色相を現出し得ないことが判った。これは、ポリビニルピロリドンとバット染料の還元体とがコンプレックスを作り、還元体の素材への移行を妨害することによるものと思われる。更に、他の糊剤についても検討したが、染色液に必然的に採用される強アルカリ状態にて沈澱してしまったり、ムラや欠けが生じたりして、何れも使用不可能であることが判ったのである。

ところで、本発明において、糊剤として用いられるポリエチレングリコールは、一般に、染色液中5～60重量%濃度において存在せしめられ、これによってレンズ素材の良好な染色が実現されるのである。なお、染色液中におけるポリエチレングリコールの濃度が薄くなり過ぎると、ムラやモレ等が発生し易く、均一に染色されない場合が生じ、また濃過ぎると染色し得なくなってしまう場合がある。また、ポリエチレングリコールの分子量によっても、その濃度は適宜に調整されるべきであり、分子量が小さい場合には、やや濃い

濃度において用いられ、また分子量が大きい場合には、やや薄くして用いるのが望ましい。例えば、分子量が600程度では、10～60重量%の濃度において、また分子量が2000程度では、5～40重量%の濃度において用いるのが望ましいのである。

また、本発明に従うレンズ素材の染色のために染色液中に添加されるバット染料としては、目的とする色相に応じて公知の各種のバット染料が適宜に選択、使用され、例えばバット・オレンジ1, 2, 3, 5, 7, 13; バット・イエロー2; バット・レッド1, 10, 13; バット・ブルー3, 4, 5, 6; バット・グリーン1, 3; バット・ブラウン3, 9等の大部分のバット染料の使用が可能である。そして、そのようなバット染料の濃度は、染料の種類、目的とする色相、他の基剤(配合剤)の濃度等によって適宜に選択され、染料が均一に還元、溶解される濃度において用いられるものであるが、一般に、0.001～10重量%程度の濃度において添加されることとなる。

さらに、染色液には、添加されるバット染料を還元して水溶化するために、従来と同様に、アルカリ剤(基剤)や還元剤、例えば水酸化ナトリウムやハイドロサルファイトナトリウム(亜二チオン酸ナトリウム)等が適宜に配合されることとなるが、それらの使用量が少な過ぎると、バット染料の還元、溶解が困難となり、また濃過ぎると、塩析によって染料が析出する等の問題を惹起するところから、一般に、それらアルカリ基剤や還元剤は、従来と同様な0.1～10重量%の範囲内において、それぞれ配合、使用されることとなる。

そして、本発明にあっては、上記の如く調整された染色液、即ち所定のバット染料及びアルカリ剤、還元剤を含み、且つポリエチレングリコールを含有する染色液を用いて、目的とするレンズ素材の染色を行なうのであるが、その際、かかる染色液の適用されるレンズ素材としては、従来から知られている、アミド基を有する含水性コンタクトレンズ(素材)が何れも用いられるものである。例えば、N-ビニルピロリドンやN, N-ジメチ

ルアクリルアミド等の含水性モノマーを共重合せしめてなる重合体から構成されるレンズ素材を挙げることが出来る。そして、このレンズ素材は、その所定部位に対する染色に先立って含水状態とされて、染色操作に適用されることとなるのである。

また、本発明に従う染色操作にあっては、従来から知られているレンズ素材の各種の染色手法が何れも採用され得るものであり、例えば、特開昭57-120912号公報等に記載されたスクリーン捺染法、特開昭62-73228号公報等に記載されたアタッチメント治具法、特開昭53-45253号公報等に記載された多孔質スタンプを用いた方法、シリコンパッド等を用いた転写法等を利用することが出来る。そして、それぞれの染色手法に従って、レンズ素材の所定部位の染色が行なわれることとなるのであるが、とりわけスクリーン捺染法を採用することが染色のし易さ等の点から推奨されるのである。なお、このような染色操作は、従来と同様に、0～100℃の範囲

において可能であるが、一般に、室温付近の温度下においてそのような染色を行なうことが、操作の容易性等の観点から推奨されるものである。

また、かかる本発明に従う染色液の含浸されたレンズ素材には酸化処理が施され、これによって、水溶化されたバット染料（ロイコ化合物）を酸化せしめて、元の染料をレンズ素材中に不溶化して、染色を行なうのである。なお、この酸化は、空気中の酸素や水中の溶存酸素にて容易に行なわれ、具体的には、そのような染色液の適用されたレンズ素材を空气中に放置することにより、或いは熱水中の沸騰処理により、実施されることとなるが、加熱によってそのような酸化がより速く進行せしめられることとなることから、本発明にあっては、そのような染色液の適用されたレンズ素材の加熱操作が有利に採用されることとなる。

#### （実施例）

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等

一方、N-ビニルピロリドン：85部、メチルメタクリレート：14.8部及びアリルメタクリレート：0.1部を、アゾビスイソバレロニトリル：0.1部の存在下において重合し、成形することによって、含水性ソフトコンタクトレンズ（レンズ素材）を得た。そして、このコンタクトレンズを含水状態として、その所望部分のみが染色されるように処置されたシルクスクリーンに貼り付け、金具にて固定せしめた。

次いで、かかるスクリーンの反対側に、前記注射器中の染色液を滴下して、数分間放置した後、かかる液を洗い流し、更にその後、かかるレンズ素材を蒸留水中に投入して、1時間煮沸処理した結果、レンズの所望部分は青色に均一に着色されていることが認められた。

なお、この着色レンズと水とをバイアルビンに入れ、密栓をした後、屋上に1ヶ月間放置して太陽光に曝露したが、かかるレンズの褪色は全く認められなかった。また、かかる着色レンズを生理食塩水中に入れ、200時間煮沸処理しても、レ

の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

なお、実施例中の部及び百分率は、何れも重量基準によるものである。

また、本発明は、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

#### 実施例 1

先ず、水酸化ナトリウム：2g、ハイドロサルファイトナトリウム：2g、青色204号（バット染料）：1g、蒸留水：95gを100mlのバイアルビンに入れて密栓をし、室温下において、塩ごと2時間攪拌を行ない、A液を得た。また、ポリエチレングリコール（分子量：20000）：20gに蒸留水：80gを加えて溶解し、B液を得た。そして、この得られたA液10gとB液30gとを混合して、注射器に入れ、空気を除去した。

レンズの褪色は何等認められなかった。

#### 比較例 1

前記B液として、アルギン酸ナトリウム（50cps）10gを蒸留水90gに溶解したものを用いること、また、注射器中の染色液を滴下した後、50℃の乾燥器中に10分間放置すること以外は、実施例1と同様にして、レンズ素材の染色を行なった。その結果、レンズ素材の染色部分には、染色ムラや欠けが存在することが認められた。

#### 比較例 2

B液として、ポリビニルピロリドン（西独：BASF社製コリドン90）10%水溶液を用いる以外は、実施例1と同様にして、レンズ素材の染色を行なった。しかしながら、レンズ素材は全く着色されていないことが判った。

#### 実施例 2

N-ビニルピロリドン40部、N,N-ジメチルアクリルアミド45部、メチルメタクリレート14.8部及びエチレングリコールジメタクリレー

ト0.1部を、アゾビスイソブチロニトリル0.1部を用いて重合し、得られた重合体から作製されたソフトコンタクトレンズを用いる以外は、実施例1と同様にして染色を行なったところ、レンズ素材の所望部分は、青色に均一に染色されていることが認められた。

#### 実施例 3

染料としてバット・グリーン3を2g使用すること、また、スクリーン上に染色液を滴下した後、50℃の乾燥器に3分間放置することにより、染色液の含浸を促進した他は、実施例1と同様にして、レンズ素材の染色を行なった。得られたレンズ素材は均一に緑色に染色されており、また実施例1と同様の操作にて褪色試験を行なったところ、何等の褪色も示すものではなかった。

#### 実施例 4

染料としてバット・レッド10を2g使用すること、また、B液には、ポリエチレングリコール（分子量：1000）40gに蒸留水60gを加えて溶解したものを用いることの他は、実施例1

と同様にして、レンズ素材の染色を行なった。この染色操作の結果、得られたレンズ素材は均一に赤色に染色されていることが認められた。また、同様の操作にて褪色試験を行なったところ、何等の褪色も認められないものであった。

#### （発明の効果）

以上の説明から明らかなように、本発明に従って、染色液中にポリエチレングリコールを糊剤として存在せしめることにより、アミド基を有する含水性コンタクトレンズのバット染料による染色が有利に行なわれ、以て均一性に優れた着色レンズを得ることが出来るのである。

出願人 株式会社メニコン

代理人 弁理士 中島 三千雄

（ほか2名）